

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F255/00

C08L 51/00 C09J151/00

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141823.0

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1344752A

[22] 申请日 2001.9.19 [21] 申请号 01141823.0

[30] 优先权

[32] 2000.9.19 [33] JP [31] 2000-284153

[32] 2001.3.14 [33] JP [31] 2001-072987

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 太田诚治 吉井浩二

[74] 专利代理机构 北京银龙专利代理有限公司

代理人 皋吉甫

权利要求书 3 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 改性聚烯烃和含该改性聚烯烃的树脂组合物

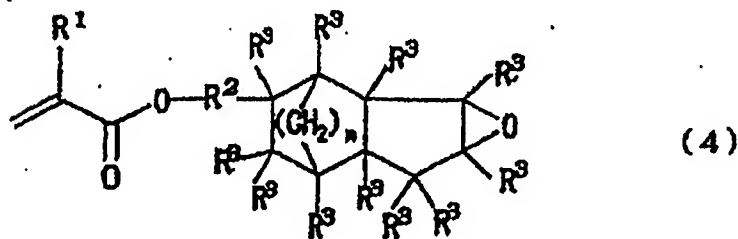
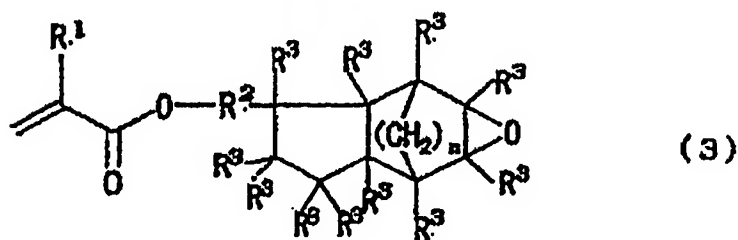
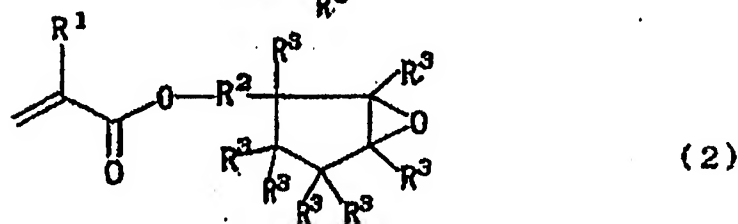
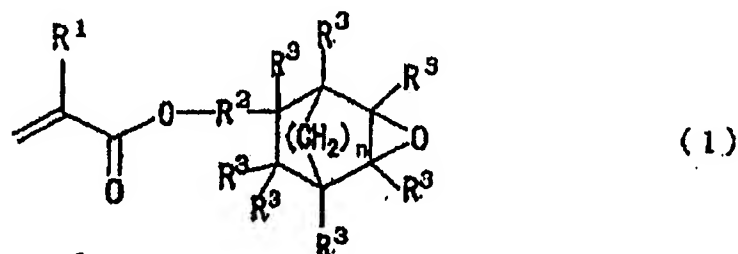
[57] 摘要

本发明公开一种改性聚烯烃,它是通过一种聚烯烃(A)与至少一种含有脂环环氧基团的烯键式不饱和单体(B)进行接枝聚合反应制备,其中所述聚烯烃(A)是通过选自乙烯和 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的至少一种烯烃进行聚合反应制备,所述的烯键式不饱和单体(B)具有特定的结构,其含量为 0.01-50 重量%。还公开了一种包括所述改性聚烯烃的热塑性树脂组合物和包括所述改性聚烯烃的一种粘合树脂组合物。所述的改性聚烯烃对金属和极性树脂具有优异的粘合特性,并具有优异的耐溶剂性。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种改性聚烯烃，是通过一种聚烯烃（A）和至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体（B）进行接枝聚合反应制备，其中所述聚烯烃（A）是通过选自乙烯和 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的至少一种烯烃进行聚合反应制备，所述的烯键式不饱和单体（B）为下述（1）-（4）中的任何一个通式表示的化合物，以 100 重量%的改性聚烯烃计，其含量为 0.01-50 重量%。



其中  $R^1$  为氢原子或甲基， $R^2$  为可能含有一个杂原子的 1-20 个碳原子的单键或二价的烃基， $R^3$  为氢原子或可能含有一个杂原子的 1-20 个碳原子的烃基， $n$  为 0-2 的整数，每个  $R^3$  可以是相同的或不同的。

2. 一种改性聚烯烃，是通过一种聚烯烃（A）与至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体（B）和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备，其中所述聚烯烃（A）是通过选自乙烯和 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的至少一种烯烃的进行聚合反应制备，所述的烯键式不饱和单体（B）式为下述（1）-（4）通式中的任何一个通式表示的化合物，以 100 重量%的改性聚烯烃计，其含量为 0.01-50 重量%，其它烯键式不饱和单体的含量为 0.01-50 重量%，单体（B）和其它烯键式不饱和单体的接枝总量在 0.02-60 重量%范围内。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的改性聚烯烃，其中聚烯烃（A）为乙烯均聚物或乙烯共聚物。

4. 如权利要求 1-3 中的任何一项所述的改性聚烯烃，其中聚烯烃（A）为乙烯均聚物或密度不小于 0.895g/cc 的乙烯共聚物。

5. 如权利要求 2 所述的改性聚烯烃，其中其它烯键式不饱和单体为芳香族乙烯化合物。

6. 一种热塑性树脂组合物，包括权利要求 1 所述的改性聚烯烃（C）和热塑性树脂（D），所述的改性聚烯烃（C）是通过聚烯烃（A）与至少一种由上述通式（1）--（4）中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体（B）进行接枝聚合反应制备。

7. 一种热塑性树脂组合物，包括权利要求 2 所述的改性聚烯烃（C'）和热塑性树脂（D），所述的改性聚烯烃（C'）是通过聚烯烃（A）与至少一种由上述通式（1）-（4）中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体（B）和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的热塑性树脂组合物，其中聚烯烃（A）为乙烯均聚物或乙烯共聚物。

9. 如权利要求 6 或 7 所述的热塑性树脂组合物，其中聚烯烃（A）为乙烯均聚物或密度不小于 0.895 g/cc 的乙烯共聚物。

10. 如权利要求 6-9 中的任何一项所述的热塑性树脂组合物，其中热塑性树脂（D）为聚烯烃。

11. 如权利要求 7 所述的热塑性树脂组合物，其中其它烯键式不饱

和单体为芳香族乙烯型化合物。

12. 一种粘合树脂组合物，包括权利要求 1 所述的改性聚烯烃 (C) 和热塑性树脂 (D)，所述改性聚烯烃 (C) 是通过聚烯烃 (A) 与至少一种由下列通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应制备。

13. 一种粘合树脂组合物，其包括权利要求 2 所述的改性聚烯烃 (C') 和热塑性树脂 (D)，所述改性聚烯烃 (C') 是通过聚烯烃 (A) 与至少一种由上述通式 (1) - (4) 中的任何一项通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。

14. 如权利要求 12 或 13 所述的粘合树脂组合物，其中聚烯烃 (A) 为乙烯均聚物或乙烯共聚物。

15. 如权利要求 12 或 13 所述的粘合树脂组合物，其中聚烯烃 (A) 为乙烯均聚物或密度不小于 0.895 g/cc 的乙烯共聚物。

16. 如权利要求 12-15 中的任何一项所述的粘合树脂组合物，其中热塑性树脂 (D) 为聚烯烃。

17. 如权利要求 13 所述的粘合树脂组合物，其中其它烯键式不饱和单体为芳香族乙烯化合物。

# 说明书

## 改性聚烯烃和含该改性聚烯烃的树脂组合物

### 技术领域

本发明涉及一种新型接枝改性聚烯烃和含该改性聚烯烃的树脂组合物。具体地说，本发明涉及一种对极性树脂具有优异的粘合性和优异的耐溶剂性的改性聚烯烃，一种含该改性聚烯烃的热塑性树脂组合物和一种含该改性聚烯烃的粘合树脂组合物。

### 背景技术

聚烯烃通常具有优异的可塑性、耐热性、机械性能、卫生等级、耐水蒸汽渗透性和其模塑制品的良好外观性，所以它们广泛地用于挤出模塑制品、吹塑模塑制品和注塑制品。

但是，聚烯烃的分子内没有极性基团，被称为所谓的非极性树脂，因此它们与金属和其它各种各样的极性材料的亲和性差，从而很难用其制备极性材料的层压材料。

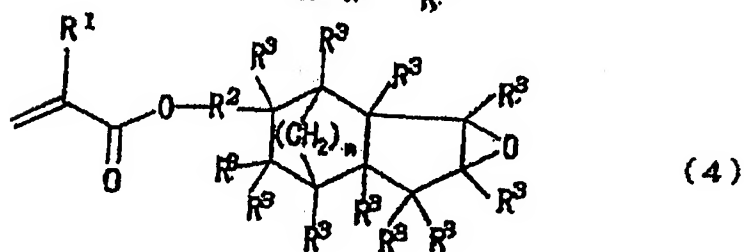
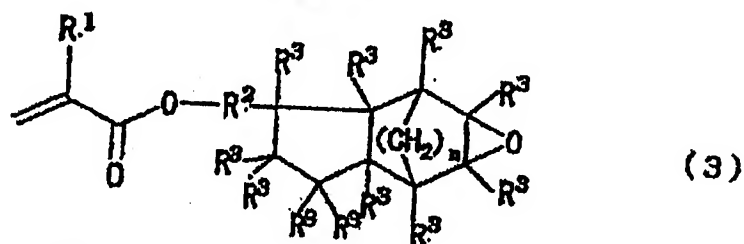
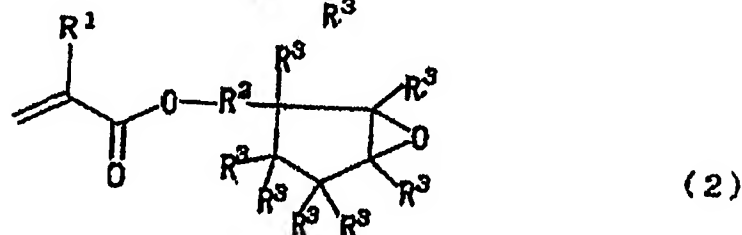
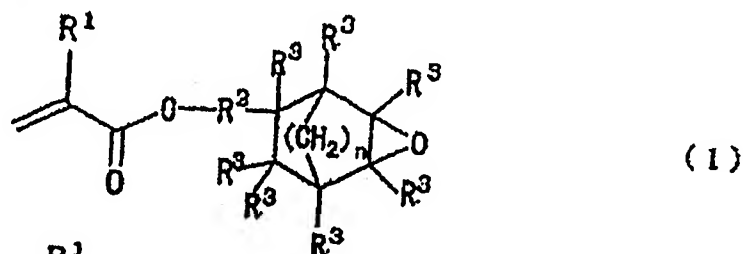
为了改善聚烯烃对极性材料的亲和性，现已广泛使用聚烯烃与马来酸酐接枝聚合的方法。但当使用某些粘合剂时，其效果并不令人满意，因此一直希望开发对极性材料具有较高粘合力的改性聚烯烃。

另一方面，现已知通过乙烯和极性单体如甲基丙烯酸，在高压下，进行自由基聚合反应制备的共聚物。但是，在这种情况下，在聚合反应过程中，产生了大量的长链支链聚合物，所以不能获得高结晶度的共聚物。从而当使用获得的共聚物时，如共聚物与溶剂如汽油接触或用作贮存高油含量的食品容器，粘合强度有时特别低。

### 发明内容

本发明旨在解决上述的现有技术中存在的问题，因此本发明的一个目的是提供一种对金属和极性树脂具有高粘合力，和具有优异的耐溶剂性的改性聚烯烃。本发明的另一个目的是提供一种含该改性聚烯烃的优异的热塑性树脂组合物和一种含该改性聚烯烃的优异的粘合树脂组合物。

本发明的改性聚烯烃是通过一种聚烯烃 (A) 和至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应制备, 其中所述聚烯烃 (A) 是通过选自乙烯和 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的至少一种烯烃进行聚合反应制备, 所述的烯键式不饱和单体 (B) 为下述通式 (1) - (4) 中的任何一个通式所表示的化合物, 以 100 重量%的改性聚烯烃计, 其含量为 0.01-50 重量%;



其中  $R^1$  为氢原子或甲基,  $R^2$  为可能含有一个杂原子的 1-20 个碳原子的单键或二价的烃基,  $R^3$  为氢或可能含有一个杂原子的 1-20 个碳原子的烃基,  $n$  为 0-2 的整数, 每个  $R^3$  可以是相同的或不同的。

本发明的改性聚烯烃可以通过一种聚烯烃 (A) 与至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备, 其中所述聚烯烃 (A) 是通过选自乙烯和 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -

烯烃中的至少一种烯烃进行聚合反应制备，所述烯键式不饱和单体 (B) 为下述通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的化合物，其中以 100 重量%的改性聚烯烃计，所述烯键式不饱和单体 (B) 含量为 0.01-50 重量%，所述其它烯键式不饱和单体的含量为 0.01-50 重量%，单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体的接枝总量在 0.02-60 重量%范围内。

在本发明的改性聚烯烃中，聚烯烃 (A) 优选为乙烯均聚物或乙烯共聚物，更优选乙烯均聚物或密度不小于 0.895g/cc 的乙烯共聚物。

在本发明的改性聚烯烃中，其它烯键式不饱和单体优选为芳香族乙烯基化合物。

本发明的热塑性树脂组合物 (E) 为包括上述的改性聚烯烃 (C) 和热塑性树脂 (D) 的组合物，所述的改性聚烯烃 (C) 是通过聚烯烃 (A) 与至少一种由上述通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应制备。

热塑性树脂组合物可以是包括上述的改性聚烯烃 (C') 和热塑性树脂 (D) 的组合物，所述的改性聚烯烃 (C') 是通过聚烯烃 (A) 与至少一种由上述通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。

在这种热塑性树脂组合物中，聚烯烃 (A) 优选为乙烯均聚物或乙烯共聚物，更优选乙烯均聚物或密度不小于 0.895g/cc 的乙烯共聚物。

在这种热塑性树脂组合物中，热塑性树脂 (D) 优选为聚烯烃。

在这种热塑性树脂组合物中，其它烯键式不饱和单体优选为芳香族乙烯基化合物。

粘合树脂组合物为包括上述的改性聚烯烃 (C) 和热塑性树脂 (D) 的组合物，所述的改性聚烯烃 (C) 是通过聚烯烃 (A) 与至少一种由上述通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应制备。

本发明的粘合树脂组合物可以是一种包括上述的改性聚烯烃 (C') 和热塑性树脂 (D) 的组合物，所述的改性聚烯烃 (C') 是通过聚烯烃 (A)

与至少一种由上述通式 (1) -- (4) 中的任何一个通式表示的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。

在这种粘合树脂组合物中, 聚烯烃 (A) 优选为乙烯均聚物或乙烯共聚物, 更优选乙烯均聚物或密度不小于 0.895g/cc 的乙烯共聚物。

在这种粘合树脂组合物中, 热塑性树脂 (D) 优选为聚烯烃。

在这种粘合树脂组合物中, 其它烯键式不饱和单体优选为芳香族乙烯基化合物。

本发明人已发现, 改性聚烯烃不但对金属和极性树脂如乙烯/乙烯醇共聚物和聚酰胺具有优异的粘合性能, 而且具有优异的耐溶剂性, 所述改性聚烯烃是通过聚烯烃与含有脂环环氧基团的特定烯键式不饱和单体 (B) 和任意的其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。他们还发现改性聚烯烃有利于用在热塑性树脂组合物和粘合树脂组合物中。

在下面详细地描述本发明的改性聚烯烃、含该改性聚烯烃的热塑性树脂组合物, 和含该改性聚烯烃的粘合树脂组合物。

一方面, 在本发明的改性聚烯烃中, 通过选自乙烯和 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的至少一种烯烃进行聚合反应制备的聚烯烃 (A) 是与至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应, 所述的烯键式不饱和单体 (B) 为下述通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的化合物, 以 100 重量%的改性聚烯烃计, 其含量通常为 0.01-50 重量%。

在本发明的改性聚烯烃中, 另一方面, 聚烯烃 (A) 与至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备, 其中以 100 重量%的改性聚烯烃计, 所述的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体的含量通常分别为 0.01-50 重量%。而单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体的接枝总量为 0.02-60 重量%。

#### 聚烯烃 (A)

本发明所使用的聚烯烃 (A) 是通过选自乙烯和碳原子为 3-20 的和  $\alpha$ -烯烃中的至少一种烯烃的进行聚合反应制备。



可使用的烯烃实例是乙烯，3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃，如丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯，3-甲基-1-戊烯，3-乙基-1-戊烯，4，4-二甲基-1-戊烯，4-甲基-1-己烯，4，4-二甲基-1-己烯，4-乙基-1-己烯，3-乙基-1-己烯，1-辛烯，1-癸烯，1-十二碳烯，1-十四碳烯，1-十六碳烯，1-十八碳烯，和 1-二十碳烯。这些烯烃中的均聚物或共聚物可以单独使用或多种结合使用作为聚烯烃 (A)。

在各种各样的聚烯烃中，聚烯烃 (A) 优选包括选自乙烯，丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯，1-己烯，和 1-辛烯中的至少一种烯烃的聚合物或共聚物。

聚烯烃 (A) 更优选包括乙烯均聚物或乙烯与选自 3-20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃中的至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚物。与乙烯共聚的  $\alpha$ -烯烃，特别优选丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯，1-己烯，或 1-辛烯。

当乙烯共聚物用作聚烯烃 (A) 时，乙烯含量通常不少于 83 摩尔%，优选不少于 95 摩尔%，更优选不少于 97 摩尔%。

本发明的聚烯烃 (A) 的密度通常不小于 0.895g/cc，优选不小于 0.900g/cc，更优选不小于 0.905g/cc，最优选不小于 0.910g/cc，因为可以获得对极性树脂的粘合性和耐溶剂性之间的优异平衡性的改性聚烯烃。

本发明的聚烯烃 (A) 的熔体流动指数 (MFR, ASTM D 1238, 190°C, 负载为 2.16kg) 通常在 0.01-500g/10 min 范围内，优选 0.05-200g/10 min，更优选 0.1-100g/10 min。

本发明的聚烯烃 (A) 的结晶度通常不小于 10%，优选不小于 25%，更优选不小于 35%。

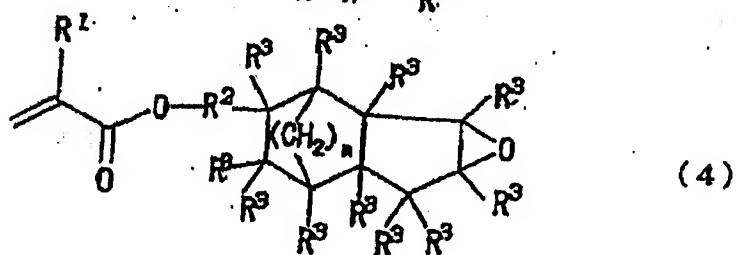
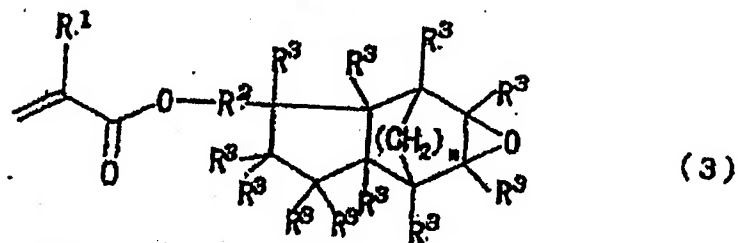
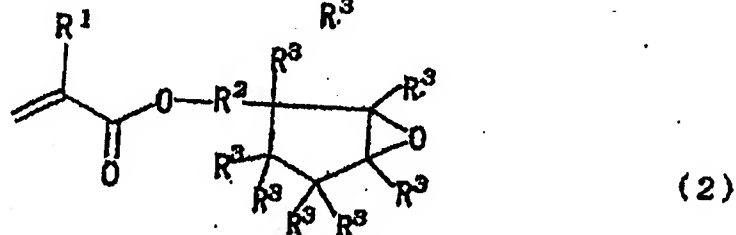
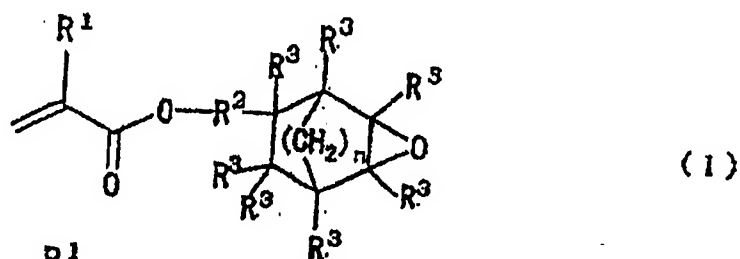
本发明的聚烯烃 (A) 的重均分子量 ( $M_w$ )，是通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测定的，其通常在 5000-1000, 000 范围内，优选 8000-500, 000，更优选在 10, 000-200, 000。

本发明的聚烯烃 (A) 的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 通常不大于 6.0，优选不大于 5.5，更优选不大于 5.0。符号  $M_n$  表示数均分子量。

聚烯烃可以通过现有技术的任何一种方法制备。如聚烯烃可以通过使用钛催化剂、钒催化剂、金属茂催化剂或诸如此类的催化剂来制备。

含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B)

本发明的含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 为下列通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的化合物:



其中  $R^1$  为氢原子或甲基,  $R^2$  为可能含有一个杂原子的 1-20 个碳原子的单键或二价的烃基,  $R^3$  为氢或可能含有一个杂原子的 1-20 个碳原子的烃基,  $n$  为 0-2 的整数, 每个  $R^3$  可以是相同的或不同的。

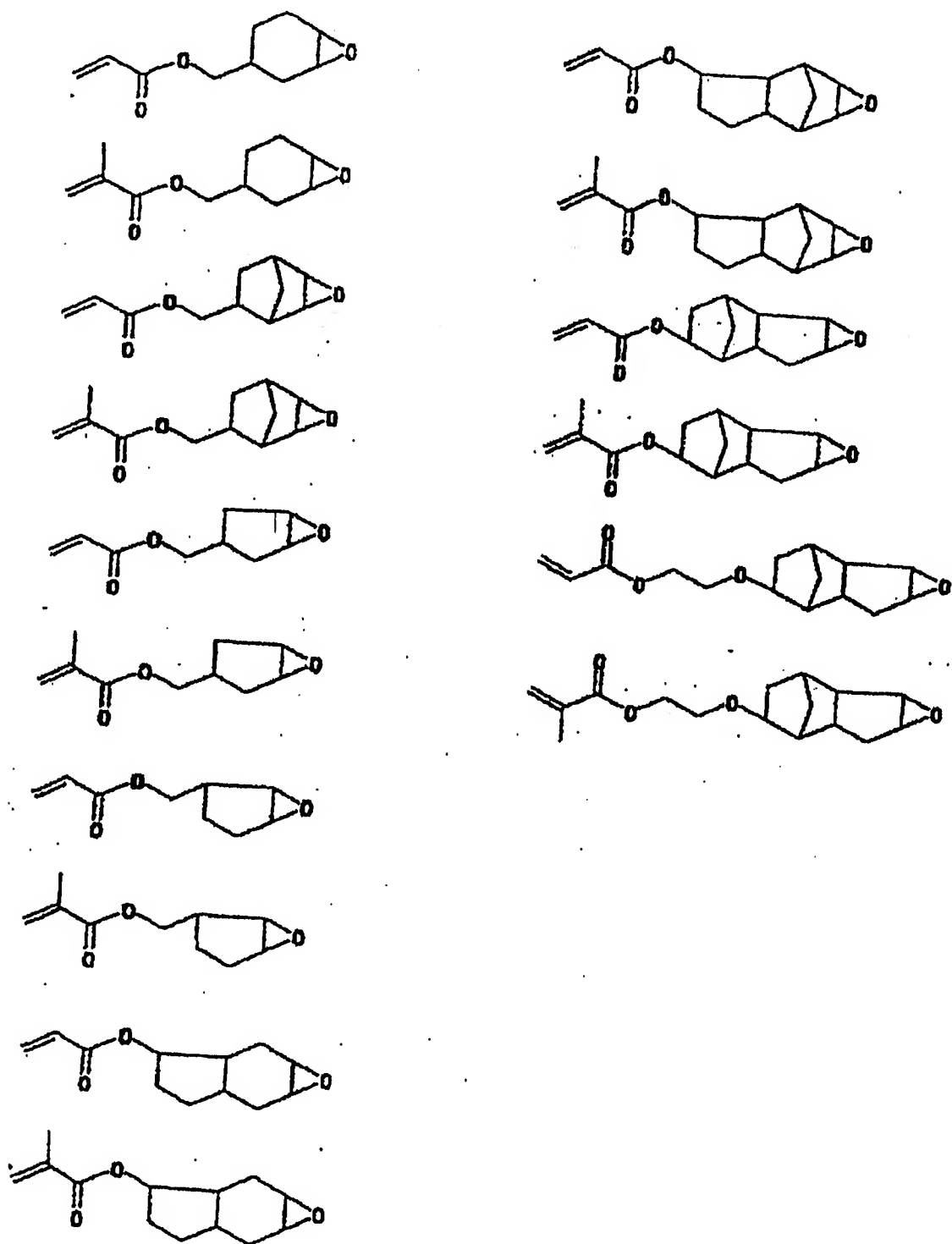
用作  $R^2$  的含一杂原子的 1-2 个碳原子的二价烃基的例子是亚烷基, 如亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基; 聚烯化氧基团, 如乙烯化氧基团和聚乙烯氧化基团; 和亚芳基如亚苯基。

用作  $R^3$  的含一杂原子的 1-20 个碳原子的烃基的例子是烷基, 如甲基、

乙基、丙基和丁基；羟基；和烷氧基如甲氧基和乙氧基。

上述化合物的例子包括由下列结构式表示的化合物：

结构式



### 其它烯键式不饱和单体

在本发明中，除了使用含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体(B)外，还可以使用其它烯键式不饱和单体，其用量以不损害本发明的目的为准。

其它烯键式不饱和单体可以为，如：含羟基的烯键式不饱和化合物，含氨基的烯键式不饱和化合物，含环氧基的烯键式不饱和，芳香族化合物乙烯化合物，不饱和羧酸或其衍生物，乙烯基酯化合物，或氯乙烯，在这些化合物中，优选芳香乙烯化合物。

含羟基的烯键式不饱和化合物的例子是(甲基)丙烯酸酯如羟乙基(甲基)丙烯酸酯，2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯，3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯，2-羟基-3-苯氧基-丙基(甲基)丙烯酸酯，3-氯-2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯，单甲基丙烯酸甘油酯，季戊四醇单甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷单甲基丙烯酸酯，四羟甲基乙烷单甲基丙烯酸酯，丁二醇单甲基丙烯酸酯，聚乙烯二甘醇单甲基丙烯酸酯，2-(6-羟基己酰氧基)乙基丙烯酸酯，10-十一烯-1-醇，1-辛烯-2-醇，2-甲醇降冰片烯，羟基苯乙烯，羟乙基乙烯醚，羟丁基乙烯醚，N-羟甲基丙烯酰胺，2-甲基丙烯酰基氧乙基磷酸酯，甘油单烯丙醚，烯丙醇，烯丙氧基乙醇，2-丁烯-1，4-二醇和甘油单乙醇。

含氨基的烯键式不饱和化合物为含有烯键式双键和氨基的化合物，如含有至少一个氨基或由下列通式(7)表示的氨基取代的乙烯基单体：



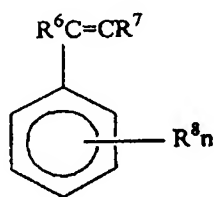
其中  $\text{R}^4$  为氢原子，甲基或乙基， $\text{R}^5$  为氢原子，1-12 个碳原子的烷基，优选 1-8 个碳原子，或 6-12 个碳原子的环烷基，优选 6-8 个碳原子的环烷基。这些烷基和环烷基可以带有取代基。

上述的含氨基的烯键式不饱和化合物的例子是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯衍生物，如氨基乙基(甲基)丙烯酸酯，丙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯，二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯，氨基丙基(甲基)丙烯酸酯，

苯基氨基乙基甲基丙烯酸酯，和环己基氨基乙基甲基丙烯酸酯；乙烯胺衍生物，如 N-乙烯二乙胺和 N-乙酰基乙烯基胺；烯丙胺衍生物，如烯丙胺，甲基烯丙胺，N-甲基烯丙胺，N，N-二甲基丙烯酰胺和 N，N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺；丙烯酰胺衍生物，如丙烯酰胺和 N-甲基丙烯酰胺；氨基苯乙烯如对氨基苯乙烯；6-氨基己基丁二酰亚胺（6-氨基己基丁二酸酰亚胺）；2-氨基乙基丁二酰亚胺（2-氨基己基丁二酸酰亚胺）。

含环氧基的烯键式不饱和化合物的称谓是二羧酸单甘油酯和二羧酸二甘油酯（单甘油酯的烷基的碳原子数为 1-12），如丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，马来酸缩水单甘油酯和二甘油酯，富马酸缩水单甘油酯和二甘油酯，丁烯酸缩水单甘油酯和二甘油酯，四氢化邻苯二甲酸缩水单甘油酯和二甘油酯，衣康酸缩水单甘油酯和二甘油酯，丁烯三羧酸缩水单甘油酯和二甘油酯，柠檬酸缩水单甘油酯和二甘油酯，内-顺式-二环[2.2.1]庚-5-烯-2，3-二羧酸（nadic acid™）缩水单甘油酯和二甘油酯，内-顺式-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基-2，3 二羧酸（甲基 nadic acid™）缩水单甘油酯和二甘油酯，烯丙基丁二酸缩水单甘油酯和二甘油酯，对苯乙烯羧酸烷基缩水甘油酯，烯丙基缩水甘油醚，2-甲基烯丙基缩水甘油醚，苯乙烯-对-缩水甘油醚，3，4-环氧基-1-丁烯，3，4-环氧基-3-甲基-1-丁烯，3，4-环氧基-1-戊烯，3，4-环氧基-3-甲基-1-戊烯，和 5，6-环氧基-1-己烯。

芳香族乙烯化合物为由下列通式（8）表示的化合物。



(8)

在上述通式中， $R^6$  和  $R^7$  可以是相同的或不同的，分别是氢原子或 1-3 个碳原子的烷基，具体地说，是指甲基、乙基、丙基或异丙基。

$R^8$  为 1-3 个碳原子的烃基或卤原子，具体地说，是指甲基、乙基、丙

基、异丙基、氯、溴、碘或类似的元素。N 通常为 0-5 的整数，优选为 1-5。

上述芳香族乙烯化合物的例子包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯，邻-甲基苯乙烯，对-甲基苯乙烯，间-甲基苯乙烯，对-氯苯乙烯，间-氯苯乙烯，对-氯甲基苯乙烯，4-乙烯基吡啶，2-乙烯基吡啶，5-乙基-2-乙烯基吡啶，2-甲基-5-乙烯基吡啶，2-异丙基吡啶，2-乙烯基喹啉，3-乙基异喹啉，N-乙烯吡啶和 N-乙烯吡咯烷酮。

不饱和羧酸的例子是不饱和羧酸，如丙烯酸，甲基丙烯酸，马来酸，富马酸，四氢化邻苯二甲酸，衣康酸，柠檬酸，巴豆酸，异丁烯酸，降冰片二烯羧酸，二环[2.2.1]庚-2-烯-5, 6-二羧酸；这些酸的酸酐或衍生物（如酸卤化物，酰亚胺，酯）。

酸酐和衍生物的例子是马来酐、马来酐亚胺，马来酸酐、衣康酸酐、柠檬酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、二环[2.2.1]庚-2-烯-5, 6-二羧酸酐、马来酸二甲酯，马来酸单甲酯，马来酸二乙酯，富马酸二乙酯，衣康酸二甲酯，柠檬酸二乙酯，四氢化邻苯二甲酸二甲酯，二环[2.2.1]己-2-烯-5, 6-二羧酸二甲酯，（甲基）丙烯酸羟乙酯，（甲基）丙烯酸羟丙酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸氨基乙酯，甲基丙烯酸氨基丙酯。

在这些化合物中，优选甲基丙烯酸，马来酸酐，（甲基）丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸羟基乙酯，甲基丙烯酸氨基丙酯。

乙烯基酯化合物的例子是乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，正丁酸乙烯酯，异丁酸乙烯酯，新戊酸乙烯酯，己酸乙烯酯，维尔酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，苯甲酸乙烯酯，对-叔丁基苯甲酸乙烯酯、水杨酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯。

### 接枝聚合

本发明的改性聚烯烃可以通过在自由基引发剂的存在下或无自由基引发剂的情况下，加热聚烯烃（A）、含脂环环氧基团的烯键式单体（B）和任意的其它烯键式不饱和单体，进行接枝聚合反应而制备。

优选在自由基引发剂存在下，进行接枝聚合反应，因为可以提高接枝聚合反应效率。可使用的自由基引发剂为有机过氧化物或偶氮化合物。

有机过氧化物的例子是过氧化二枯基、过氧化二-叔丁基、2, 5-二甲基-2, 5 二（叔丁基过氧）己烷、2, 5-二甲基-2, 5 二（叔丁基过氧）己炔-3, 1, 3-二（叔丁基过氧基异丙基）苯，1, 1-二（叔丁基过氧）戊酸酯、过氧化苯甲酰、过投送苯甲酸叔丁酯、过氧化乙酰、过氧化异丁酰、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、过氧化 3, 5, 5-三甲基己酰、过氧化 2, 4-二氯苯甲酰、过氧化间甲苯甲酰。

偶氮化合物的例子是偶氮异丁腈和二甲基偶氮异丁腈。

以 100 重量份的聚烯烃计，希望自由基引发剂的用量为 0.001-10 重量份。

虽然自由基引发剂可以与聚烯烃和含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体混合使用，但还需将其溶入少量的有机溶剂中。可以使用任何能够溶解自由基引发剂的有机溶剂作为本发明的有机溶剂，而没有其它限制。

上述有机溶剂的例子是芳香族烃溶剂如：苯、甲苯和乙苯；脂族烃溶剂如：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷；脂环族烃溶剂如：环己烷、甲基环己烷、和十氢化萘；氯代烃如：氯苯、二氯代苯、三氯代苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳和四氯乙烯；醇类溶剂如：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇；酮溶剂如：丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；酯类溶剂如：乙酸乙酯和邻苯二甲酸二甲酯；和醚类溶剂如：二甲醚、二乙醚、二-正戊醚、四氢呋喃和二氧苯甲醚。

在本发明中，还原物质可以用于聚烯烃的接枝改性。其中在获得的改性聚烯烃中，所述还原物质具有增加接枝量的作用。

还原物质可以是，如：二价铁离子、铬离子、钴离子、镍离子、钪离子、亚硫酸根、羟胺、肼或含-SH、-SO<sub>3</sub>H、-NHNH<sub>2</sub>、-COCH(OH)-或诸如此类的基团的化合物。

上述还原物质的具体例子是氯化亚铁、二氯酸钾、氯化钴、环烷酸钴、氯化铂、乙胺、二乙胺、N, N-二甲替苯胺、肼、乙基硫醇、苯磺酸和对甲苯磺酸。

以 100 重量份的聚烯烃 (A) 计, 还原物质的用量通常为 0.001-5 重量份, 优选 0.1-3 重量份。

接枝聚合反应可以在至少一份聚烯烃 (A) 为固态, 熔融态及溶解于有机溶剂的任何状态下进行。

当接枝聚合反应在至少一份聚烯烃 (A) 溶解于有机溶剂的状态下进行, 反应温度通常在 50-200℃ 范围内, 优选 60-190℃, 更优选 70-180℃。

能够溶解聚烯烃 (A) 的任何有机溶剂可以用作本发明的有机溶剂, 而无其它限制。上述有机溶剂的例子包括芳香族烃溶剂如: 苯、甲苯和乙苯; 脂族烃溶剂如: 戊烷、己烷、和庚烷。

当接枝聚合反应在聚烯烃 (A) 为熔融态下进行, 反应温度通常不低于聚烯烃的熔点。具体地说, 反应温度通常在 80-300℃ 范围内, 优选 80-250℃。

当挤压机用于接枝聚合反应时, 可以列举各种各样的方法。如: 已提到的一种方法, 其中聚烯烃、含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (和其它烯键式不饱和单体) 及任意的自由基引发剂预先混合, 然后将混合物通过料斗加入到挤压机中。还提到其它的方法, 如将聚烯烃和任意的自由基引发剂通过料斗加入到挤压机中, 含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体等通过在料斗和挤压机的前端之间的任意位置设置的加料口加入或以溶液形式加入。

当聚烯烃与含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体和其它烯键式不饱和单体接枝聚合时, 这些单体可以混合, 然后再加入, 或它们可以通过不同的进料管加入到反应体系中。还可以一种单体加入完成后, 再加入另一种单体。但是, 优选将含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体与其它烯键式不饱和单体混合, 然后再加入该混合物, 或将其通过不同进料管加入到反应体系中, 因为这种方法的接枝效率高, 而且制备的改性聚烯烃具有优异的粘合性。

在上述制备的改性聚烯烃中, 以 100 重量%的改性聚烯烃计, 来自含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体的接枝基团的接枝量通常在 0.01-50



重量%范围内, 优选 0.02-30 重量%, 更优选 0.03-10 重量%, 最优选 0.03-5 重量%。

在本发明中, 当聚烯烃与含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体和其它烯键式不饱和单体接枝聚合时, 其它烯键式不饱和单体接枝量通常在 0.01-50 重量%范围内, 优选 0.02-30 重量%, 更优选 0.03-10 重量%, 最优选 0.03-5 重量%。在这种情况下, 含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体的接枝总量通常在 0.02-60 重量%范围内, 优选 0.03-40 重量%, 更优选 0.04-20 重量%, 最优选 0.06-10 重量%。含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体的接枝量的比通常在 99.5:0.5-1.0:99.0 范围内, 优选 90:10-5:95, 更优选 80:20-10:90。

#### 热塑性树脂组合物

本发明的热塑性树脂组合物由两种或两种以上的改性聚烯烃 (C) 组成或由一种或一种以上的改性聚烯烃 (C) 和其它热塑性树脂 (D) 组成, 每一种改性聚烯烃 (C) 是通过聚烯烃 (A) 与由下列通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应制备。

另外, 本发明的热塑性树脂组合物由两种或两种以上的改性聚烯烃 (C') 或由一种或一种以上的改性聚烯烃 (C') 和其它热塑性树脂 (D) 组成, 其中每一种聚烯烃 (C') 通过聚烯烃 (A) 与含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。

在包括改性聚烯烃 (C) 或改性聚烯烃 (C') 和热塑性树脂 (D) 的热塑性树脂组合物中, 改性聚烯烃 (C) 或改性聚烯烃 (C') 的含量通常在 1-90 重量%范围内, 优选 2-80 重量%, 更优选 3-70 重量%。

用于本发明的热塑性树脂 (D) 优选为选自聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚缩醛、聚苯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物 (ABS), 聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚氧化苯乙烯、聚氯乙烯、聚二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物和二烯聚合物中的至少一种热塑性树脂。

聚烯烃的例子包括烯烃均聚物, 如聚乙烯、聚丙烯、聚 1-丁烯、聚

甲基戊烯、聚甲基丁烯；和烯烃共聚物，如乙烯/ $\alpha$ -烯烃无规共聚物、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物，丙烯/乙烯无规共聚物，丙烯/ $\alpha$ -烯烃无规共聚物、和丙烯/乙烯/ $\alpha$ -烯烃三元共聚物。

在这些聚合物中，优选聚乙烯、聚丙烯、乙烯/ $\alpha$ -烯烃无规共聚物、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物，丙烯/乙烯无规共聚物，和丙烯/ $\alpha$ -烯烃无规共聚物。

当聚烯烃是从 3 或 3 个以上的碳原子的烯烃制备的聚烯烃时，这种聚烯烃可以为等规立构聚合物或间规立构聚合物。

任何齐格勒-纳塔催化剂和金属茂催化剂可以用作制备聚烯烃的催化剂。

聚酰胺的例子是脂族聚酰胺，如尼龙-6、尼龙-66、尼龙-10、尼龙-12 和尼龙-46；由芳香族二羧酸和脂二胺制备的芳香族聚酰胺。在这些聚酰胺中，优选尼龙-6。

聚酯的例子是芳香族聚酯，如聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯；聚己酸内酯；和聚羟基丁酸酯。在这些聚酯中，优选聚对苯二甲酸乙二酯。

聚缩醛的例子是聚甲醛、聚乙醛、聚丙醛和聚丁醛。在这些聚缩醛中，优选聚甲醛。

聚苯乙烯可以是苯乙烯的均聚物或苯乙烯和丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯或诸如此类的化合物的二元聚合物，如丙烯腈/苯乙烯共聚物。

ABS, 优选使用包括来自丙烯腈、含量为 20-35 摩尔%的组分单元的 ABS, 来自丁二烯、含量为 20-30 摩尔%的组分单元的 ABS, 和来自苯乙烯、含量为 40-60 摩尔%的组分单元的 ABS。

聚甲基丙烯酸酯优选使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。

聚碳酸酯的例子是由二(4-羟基苯基)甲烷、1, 1-二(4-羟基苯基)乙烷、2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷、2, 2-二(4-羟基苯基)丁烷和诸如此类的化合物制备的聚碳酸酯。在这些聚碳酸酯中，优选由 2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷制备的聚碳酸酯。

聚氧化苯乙烯优选使用聚(2, 6-二甲基-1, 4-氧化苯乙烯)。

聚氯乙烯可以全貌氯乙烯的均聚物或氯乙烯和二氯乙烯、丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯或类似的化合物的共聚物。

聚二氯乙烯可以是二氯乙烯和氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、烯丙酯、不饱和醚、苯乙烯或诸如此类的化合物的共聚物，其中二氯乙烯单元的含量不少于 85%。

聚乙酸乙烯酯可以是乙酸乙烯酯的均聚物或乙酸乙烯酯和乙烯或氯乙烯的共聚物。在这些聚乙酸乙烯酯中，优选乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物的优选例子是乙烯/丙烯酸甲酯、乙烯/丙烯酸乙酯、乙烯/甲基丙烯酸甲酯、乙烯/甲基丙烯酸乙酯共聚物。

二烯聚合物的例子是聚丁二烯、聚异戊二烯和可被氢化的芳香族烃嵌段共聚物。

可被氢化的芳香族嵌段共聚物，如芳香乙烯/共轭二烯嵌段共聚物，该芳香乙烯/共轭二烯嵌段共聚物包括来自芳香乙烯基的嵌段聚合单元(X)和来自共轭二烯的嵌段聚合单元(Y)，或其氢化产品。

上述芳香族乙烯/共轭二烯嵌段共聚物的结构式由  $X(YX)_n$  或  $(XY)_n$  表示 ( $n$  为 1 或大于 1 的整数)。

在上述的嵌段共聚物中，优选由  $X(YX)_n$  表示的共聚物，特别优选  $X-Y-X$ ，如苯乙烯嵌段共聚物，其结构为聚苯乙烯-聚丁二烯(或聚异丙烯或聚异丙烯/丁二烯)-聚苯乙烯。

在苯乙烯嵌段共聚物中，芳香族乙烯嵌段聚合单元(X)为硬段，代表与共轭二烯嵌段聚合单元(Y)的交联点，从而形成物理交联(区域结构)。在芳香族乙烯嵌段聚合单元(X)之间的共轭二烯嵌段聚合单元(Y)为软段，其具有弹性。

能够形成嵌段聚合单元(X)的芳香族乙烯的实例是苯乙烯、和苯乙烯衍生物，如  $\alpha$ -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-十烷基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、2-乙基-4-苯基苯乙烯和 4-苯基丁基苯乙烯。在这些芳香族乙烯中，优选苯乙烯。

能够形成嵌段聚合单元(Y)的共轭二烯的例子是丁二烯、异戊烯、

戊二烯、2, 3-二甲基丁二烯及其组合物。在这些化合物中, 优选丁二烯、异戊烯和其组合。

当共扼二烯嵌段聚合单元 (Y) 来自丁二烯和异戊烯时, 来自异戊烯的单元的含量优选不少于 40 摩尔%。来自丁二烯和异戊烯的共扼二烯嵌段聚合单元 (Y) 可以是丁二烯和异戊烯的无规共聚单元, 丁二烯和异戊烯的嵌段共聚单元, 丁二烯和异戊烯的示踪共聚单元中的任何一种。

在芳香族乙烯/共扼二烯的嵌段共聚物中, 芳香族乙烯嵌段聚合单元 (X) 的含量不多于 22 重量%, 优选 5-22 重量%。芳香族乙烯聚合单元 (X) 的含量可以用现有方法如红外光谱法或 NMR 光谱法来测定。

芳香族乙烯/共扼二烯的嵌段共聚物的熔体流动指数 (MFR, ASTM D 1238, 200°C, 负载为 2.16kg) 通常不小于 5 g/10 min, 优选 5-100g/10 min。

芳香族乙烯/共扼二烯的嵌段共聚物可以通过下面描述的各种各样的方法来制备。

(1) 用烷基锂化合物如正丁基锂作引发剂, 先聚合芳香族乙烯化合物, 然后聚合共扼二烯。

(2) 先聚合芳香族乙烯, 然后聚合共扼二烯, 然后用偶联剂进行偶联反应。

(3) 用烷基锂化合物如正丁基锂作引发剂, 先聚合共扼二烯, 然后聚合芳香族乙烯。

芳香族乙烯/共扼二烯共聚物的氢化产品可以通过氢化由上述已知方法制备的芳香族乙烯/共扼二烯嵌段共聚物而制备。

芳香族乙烯/共扼二烯共聚物的氢化产品的氢化比通常不小于 90%。当共扼二烯嵌段聚合单元 (Y) 中的碳-碳双键的总量为 100%时, 氢化比为一给定值。

芳香族乙烯/共扼二烯共聚物的氢化产品的例子是苯乙烯/异戊烯嵌段共聚物 (SEP) 的氢化产品、苯乙烯/异戊烯/苯乙烯嵌段共聚物的氢化产品 (SEPS, 聚苯乙烯/聚乙烯-丙烯/聚苯乙烯嵌段共聚物), 和苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的氢化产品 (SEBS, 聚苯乙烯/聚乙烯-丁烯/聚苯乙烯

嵌段共聚物)。

更具体地说,已提到 HYBRAR (来自 Kuraray 有限公司), Crayton (来自 Shell Kagaku K.K 公司), Carriflex TR (来自 Shell Kagaku K.K. 公司), Sorpren (来自 Philips Petrorifam 有限公司), Europren SOLT (来自 Anitch 公司), Toughpren (来自 Asahi Chemical Insustry 公司), Sorpren-T (来自 Nippon Elastomer 公司), JSR (Japan Synthetic Rubber 有限公司), Denka STR (来自 Denki Kagaku Kogyo K.K. 公司), Quintac (来自 Nippon Geon 有限公司), Crayton G (来自 Shell Kagaku K.K. 公司) 和 Toughtec (来自 Asahi Chimical Industry 有限公司), 所有这些都为商标名。

上述的热塑性树脂 (D) 可以单独使用或两种或两种以上结合使用。在这些热塑性树脂中, 优选使用聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯和二烯聚合物。

#### 粘合树脂组合物

本发明的粘合树脂组合物包括改性聚烯烃或热塑性树脂组合物。也就是说, 粘合树脂组合物可以是由两种或两种以上的改性聚烯烃 (C) 形成或由包括一种或一种以上的改性聚烯烃 (C) 和热塑性树脂 (D) 的热塑性树脂组合物形成, 每一种改性聚烯烃 (C) 通过聚烯烃 (A) 与由下列通式 (1) - (4) 中的任何一个通式表示的至少一种含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 进行接枝聚合反应制备。

另外, 本发明的粘合树脂组合物由两种或两种以上的改性聚烯烃 (C') 或由包括一种或一种以上的改性聚烯烃 (C') 和热塑性树脂 (D) 的热塑性树脂组合物形成, 其中每一种改性聚烯烃 (C') 通过聚烯烃 (A) 与含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体 (B) 和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备。

当热塑性树脂组合物用作粘合树脂组合物时, 热塑性树脂组合物中的改性聚烯烃的含量通常在 1-90 重量%范围内, 优选 2-80 重量%, 更优选 3-70 重量%。

本发明的粘合树脂组合物可以用于聚烯烃和极性树脂、聚烯烃和聚

烯烃、极性树脂和极性树脂、聚烯烃和金属、金属和金属之间的粘接。另外，粘合树脂组合物本身可以用于将组合物本身层压到金属或极性树脂上。

能够与本发明的粘接树脂组合物粘合的极性树脂的例子是聚酰胺、聚酯、聚缩醛、聚苯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物 (ABS)、乙烯/乙烯醇共聚物、聚甲基丙烯酸酯，聚碳酸酯、聚氧化苯乙烯、聚氯乙烯和聚二氯乙烯。

#### 其它添加剂

本发明的改性聚烯烃和热塑性树脂组合物可以含有添加剂如交联剂、填料、交联促进剂、交联助剂、软化剂、增粘剂、抗老化剂、发泡剂、加工助剂、粘合性赋予剂、无机填料、有机填料、晶体成核剂、热稳定剂、风化稳定剂、防静电剂、着色剂、润滑剂、阻燃剂和防喷霜剂。

交联剂可以是硫、硫化物或有机过氧化物。

硫的例子是粉末状硫、沉淀硫、胶态硫、表面处理的硫、和不溶性硫。

硫化物的例子是氯化硫、二氯化硫、和高分子聚硫化物。还可以使用在交联树脂的交联温度下，能释放活性硫的硫化物，如二硫化吗啉、二硫化烷基苯酚、二硫化四甲基秋兰姆、四硫化双亚戊基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒。

当硫或硫化物用作交联剂时，优选结合使用交联促进剂。

有机过氧化物的例子是烷基过氧化物，如过氧化二枯基 (DCP)、过氧化二-叔丁基、二-叔丁基过氧化-3, 3, 5-三甲基环己烷、过氧化叔丁基枯基、过氧化二-叔-新戊基、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷-3, 2, 5-二甲基-2, 5-二(过氧化苯甲酰)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)己烷、 $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧化-间-异丙基)苯和叔丁基氢化过氧化物；过氧化酯，如过乙酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过辛戊酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、过辛癸酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过邻苯二甲酸二叔丁酯；和过氧化酮，如过氧化二环己酮。这些有机过氧化物可以单独使用或两种或两种以上结合使用。

在上述化合物中，优选在 130-200℃ 时，半衰期为 1 分钟的有机过氧化物，如过氧化二枯基、过氧化二-叔丁基、二-叔丁基过氧化 3, 3, 5-三甲基环己烷、过氧化叔丁基枯基、过氧化二-叔-新戊基、氢化过氧化叔丁基和 2, 5-二甲基-2, 5 二（叔丁基过氧）己烷。当有机过氧化物用作交联剂时，优选结合使用交联助剂。

上述的各种各样的交联剂中，优选使用硫或硫化物，特别优选使用硫，因为可以获得性能优异的交联产品，但更优选使用有机过氧化物，因为交联效率特别高。

当交联剂为硫或硫化物时，以 100 重量份的改性聚烯烃（C）、改性聚烯烃（C'）或热塑性树脂组合物（E）计，交联剂的用量通常为 0.5-10 重量份，优选 0.5-9 重量份，更优选 0.5-8 重量份。

当交联剂为有机过氧化物时，以 100 重量份的改性聚烯烃（C）、改性聚烯烃（C'）或热塑性树脂组合物（E）计，交联剂的用量通常为 0.05-3.0 重量份，优选 0.1-1.5 重量份。

以 100 克的改性聚烯烃（C）、改性聚烯烃（C'）或热塑性树脂组合物（E）计，交联剂的用量为  $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-1}$  摩尔，优选  $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-2}$  摩尔。

如果交联剂的用量在上述范围内，改性聚烯烃（C）、改性聚烯烃（C'）或热塑性树脂组合物（E）的交联反应可以适度进行。此外，获得的交联产品具有优异的弹性，如应变恢复、抗冲击性、机械强度，而且其挤出薄片的表面几乎没有磨损，并具有良好的外观。另外，当改性聚烯烃（C）、改性聚烯烃（C'）或热塑性树脂组合物（E）的分子量降低时，获得的组合物（模塑产品）具有优异的机械强度。

与仅通过常用的熔体捏合法获得的组合物相比较，交联组合物具有更优异的拉伸强度和剪切强度，并具有更好的弹性，如表面硬度降低，永久伸长变小，而且作为弹性体，具有较好的平衡性。

组合物的交联与否可以通过残余物的量是否不小于 10 重量份（以 100 重量份的组合物计）来判断，所述的残留物是组合物在沸腾的乙苯中沸腾 4 小时或 4 小时以上，然后通过 400 目的丝网过滤得到残余物。

填料可以包括具有增强性质和/或没有增强性质的填料。具有增强性

质的填料有助于提高交联产品的机械性能，如拉伸强度、剪切强度和耐磨擦性。上述填料的例子是碳黑、如 SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT 和 MT，已经过表面处理的碳黑，其表面处理剂为硅烷偶联剂或类似的物质、硅石、活性碳酸钙和精细粉末滑石粉。

当碳黑用作填料时，通常可以使用用于橡胶的任何碳黑，而与碳黑的类型无关。

使用没有增强性质的填料是为了提高橡胶产品的刚性或降低成本，而没有太多地影响其性能。

上述填料的例子包括滑石粉、粘土和碳酸钙。

为了用改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 制备交联产品，首先将其与交联剂混合，然后将获得的化合物模塑为所需的形状，并加热，以进行交联，与普通橡胶的交联一样。

交联促进剂的例子包括噻唑化合物，如 N-环己酰基-2-苯噻唑亚磺酰胺 (CBZ)，N-氧化二乙烯-2-苯噻唑亚磺酰胺，N，N-二异丙基-2-苯噻唑亚磺酰胺，2-巯基苯并噻唑，2-(2,4-二硝基苯基) 巯基苯噻唑，2-(2,6-二乙基-4-吗啉基硫代) 苯并噻唑和二苯并噻唑基二硫化物；胍化合物，如二苯基胍 (DPG)、三苯基胍、二邻腈胍、邻腈二胍、邻苯二甲酸二苯基胍酯；醛胺或醛氨化合物，如乙醛-苯胺反应产物、丁醛-苯胺缩合物、六亚甲基四胺和乙醛合胺；咪唑啉化合物，如 2-巯基咪唑啉；硫脲化合物，如硫脲、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲和二邻苯基硫脲；秋兰姆化合物，如单硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆和四硫化亚戊基秋兰姆；二硫代酸盐化合物，如二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二正丁基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、丁基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸硒、二甲基二硫代氨基甲酸碲；黄原酸化合物，如二丁基黄原酸锌；和其它化合物，如锌白。

以 100 重量份改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 计，交联促进剂的用量为 1-20 重量份，优选 2-10 重量份。



交联助剂用于有机过氧化物交联中。交联助剂的例子包括硫；醌二亚肟化合物，如对醌二亚肟和  $p, p'$ -二苯甲酰醌二亚肟；多官能团单体，如（甲基）丙烯酸酯化合物，如三甲基丙烷三丙烯酸酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯；烯丙基化合物，如邻苯二甲酸二烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯；马来酰胺化合物，如  $N, N'$ -间-亚苯基-二马来酰胺；和二乙烯基苯。

以 1 摩尔的有机过氧化物计，交联助剂的用量为 0.5-2 摩尔，优选与有机过氧化物的摩尔用量相等。如果交联助剂的用量超过上述用量，交联反应极大地降低组合物的流动性，因此降低可塑性。结果，留在组合物中的未反应的单体很多。

现今加入到橡胶中的软化剂广泛地用作本发明的软化剂。软化剂的例子是石油型软化剂，如加工油、润滑油、石蜡、液体石蜡、石油沥青和凡士林；煤焦油型软化剂，如煤焦油和煤焦油沥青；脂族油型软化剂，如蓖麻油、亚麻子油、油菜子油、和椰子油；蜡，如松浆油、油胶、蜂蜡、棕榈蜡和羊毛脂；脂肪酸和脂肪酸盐，如蓖麻油酸、棕榈酸、硬脂酸钡、硬脂酸钙、和月桂酸锌；和合成聚合物材料，如石油树脂、无规聚丙烯和苯并呋喃-茛树脂。

在这些化合物中，优选使用石油型软化剂，特别优选加工油。

以 100 重量份的改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 计，软化剂的用量不多于 200 重量份，优选 5-200 重量份，更优选 10-150 重量份，最优选 10-100 重量份。

通常用于橡胶发泡模塑的发泡剂广泛地用作本发明的发泡剂。

发泡剂的例子是无机发泡剂，如碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢铵、碳酸铵和硝酸铵；亚硝基化合物，如  $N, N'$ -二甲基- $N, N'$ -二亚硝基对苯二酰胺、和  $N, N'$ -二亚硝基亚戊基四胺；偶氮化合物，如偶氮碳酸酰胺、偶氮二异丁基脒、偶氮环己酰基脒、偶氮二氨基苯、偶氮二碳酸钡；磺酰肼化合物，如苯并磺酰肼、甲苯磺酰肼、 $p, p'$ -氧二苯并磺酰肼和二苯基砷-3, 3'-二磺酰肼；和叠氮化合物，如叠氮化钙、4, 4'-二苯基二磺酰叠氮、对-甲苯磺酰叠氮。

在这些化合物中，优选亚硝基化合物、偶氮化合物和叠氮化合物。

以 100 重量份的改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 计, 发泡剂的用量为 0.5-30 重量份, 优选 1-20 重量份。用含有上述用量的发泡剂的改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 可以制备表观比重为  $0.03-0.8\text{g/cm}^3$  的发泡产品。

发泡助剂与发泡剂结合使用。发泡助剂的使用有助于降低发泡剂的分解温度, 从而加速分解, 形成均一单元。

发泡助剂的例子是有机酸, 如水杨酸、酞酸、硬脂酸、和草酸; 和脲或其衍生物。以 100 重量份的改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 计, 发泡助剂的用量为 0.01-10 重量份, 优选 0.1-5 重量份。

可以广泛使用通常加入橡胶中的加工助剂。加工助剂的例子是酸, 如蓖麻油酸、硬脂酸、棕榈酸和月桂酸; 这些高分子脂肪酸的盐, 如硬脂酸钡、硬脂酸锌和硬脂酸钙; 及酯。

以 100 重量份的改性聚烯烃 (C)、改性聚烯烃 (C') 或热塑性树脂组合物 (E) 计, 加工助剂的用量为不多于 10 重量份, 优选不多于 5 重量份。

粘合性赋予剂改善交联产品和装饰层如涂敷膜之间的粘合性。上述粘合性赋予剂的例子包括有机锡化合物、三元胺化合物、含羟基的共聚物和金属氢氧化物。

无机填料的例子包括粉末状填料如天然硅酸盐, 如精细滑石粉、高岭土、煅烧黏土、叶蜡石、绢云母、wallastonite; 碳酸盐, 如沉淀碳酸钙、重碳酸钙和碳酸镁; 氢氧化物, 如氢氧化铝、氢氧化镁; 氧化物, 如氧化锌、锌白和氧化镁; 和合成硅酸盐, 如含水硅酸钙、含水硅酸铝、含水硅酸和无水硅酸; 片状填料如云母; 纤维填料, 如碱性硫酸镁须晶、酞酸钙须晶、硼酸铝须晶、海泡石 PMF (加工矿物纤维) xonotlite、酞酸钾和 ellestadite; 和球形填料, 如玻璃球和飞尘球 (fly ash balloon)。

在这些化合物中, 优选使用滑石粉, 粒子直径平均为  $0.01-10\mu\text{m}$  的精细粉末状滑石。滑石粉例子的平均直径可以通过液相沉淀法来测量。

无机填料, 特别是滑石粉, 可以是已经过表面处理的或没有表面处

理的滑石粉。

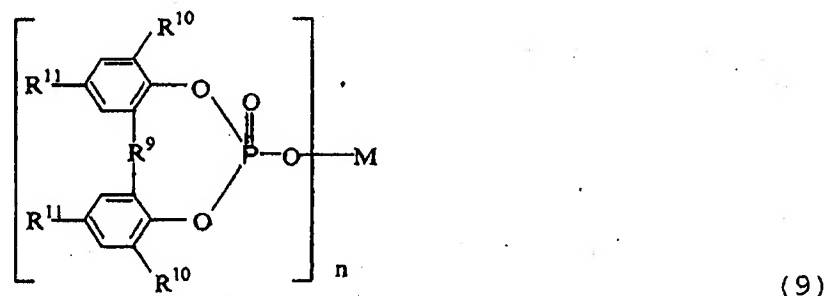
表面处理的例子包括用处理剂的化学处理和物理处理，处理剂如硅烷偶联剂、高级脂肪酸、脂肪酸金属盐、不饱和有机酸、有机酐酸酯、树脂酸和聚乙烯二醇。

当使用经过上述处理的滑石粉时，可以获得具有优异的焊接强度、涂敷特性和可模塑性的模塑产品。

上述的无机填料可以是两种或两种以上结合使用。在本发明中，有机填料如苯乙烯、木质素、和再生橡胶，其可以与无机填料结合使用。

现有的各种各样的成核剂可以用作本发明的晶体成核剂，而没有限制。晶体成核剂的例子包括下述的芳香族磷脂盐、亚苄基山梨糖醇、芳香族羧酸和松香成核剂。

芳香族磷脂盐为由下面通式 (9) 表示的化合物：



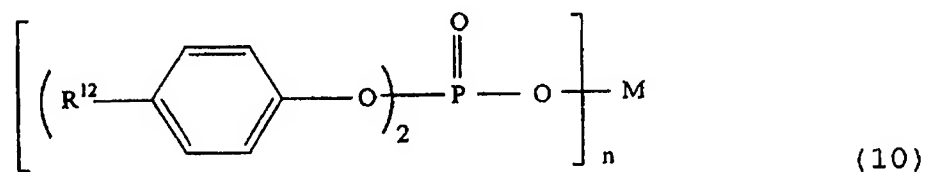
其中  $R^9$  为氧原子、硫原子或 1-10 个碳原子的烃基，每个  $R^{10}$  和  $R^{11}$  表示氢原子或 1-10 个碳原子的烃基， $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以相同或不同， $R^{10}$  和  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  和  $R^{11}$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以键合，以形成环，M 为一价至三价的金属原子，n 为 1-3 的整数。

由通式 (9) 表示的化合物的例子是 2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-叔丁基苯基)磷酸锂、2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸锂、2, 2'-亚乙基-二(4-异丙基-6-叔丁基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚甲基-二(4-甲基-6-叔-丁基苯基)磷酸锂酯、2, 2'-亚甲基-二(4-乙基-6-叔丁基苯基)磷酸锂、二[2, 2'-二硫代(4-甲基-6-叔-丁基苯基)磷酸钙、二[2, 2'-二硫代(4-

乙基-6-叔-丁基苯基)磷酸钙、二[2, 2'-二硫代(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钙、二[2, 2'-二硫代(4, 6-叔-丁基苯基)磷酸镁、二[2, 2'-二硫代(4-叔-辛基苯基)磷酸镁、2, 2'-亚丁基-二(4, 6-二-甲基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚丁基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钠、2, 2'-叔辛基亚甲基-二(4, 6-二-甲基苯基)磷酸钠、2, 2'-叔辛基亚甲基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钠、二[2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钙、二[2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸镁、二[2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钡、2, 2'-亚甲基-二(4-甲基 6-叔-丁基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚甲基-二(4-乙基 6-叔-丁基苯基)磷酸钠、4, 4'-二甲基-5, 6'-二-叔-丁基-2, 2'-二苯基磷酸钠、二[4, 4'-二甲基-6, 6'-二-叔-丁基-2, 2'-二苯基]磷酸钙、2, 2'-亚乙基-二(4-间-丁基-6-叔-丁基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-甲基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-乙基苯基)磷酸钠、2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钾、二[2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钙、二[2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸镁、二[2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸钡、三[2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸铝、三[2, 2'-亚乙基-二(4, 6-二-叔-丁基苯基)磷酸铝、和两种或两种以上化合物的混合物。

在这些化合物中, 特别优选 2, 2'-亚甲基-二(4, 6-二叔丁基苯基)磷酸钠。

芳香族磷酸酯盐的另一个例子是由通式 (10) 表示的化合物:

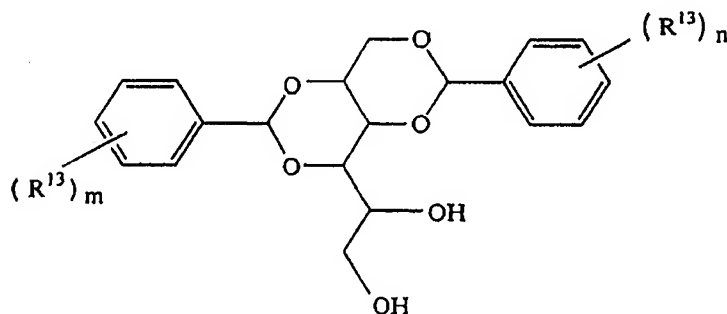


其中  $R^{12}$  为氢原子或 1-10 个碳原子的烃基,  $M$  为一价到三价的金属原子,  $n$  为 1-3 的整数。

由通式 (10) 表示的化合物的例子是二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸钠、二 (4-甲基苯基) 磷酸钠、二 (4-乙基苯基) 磷酸钠、二 (4-异丙基苯基) 磷酸钠、二 (4-叔-辛基苯基) 磷酸钠、二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸钾、二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸钙、二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸镁、二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸锂、和二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸铝。

在这些化合物中, 特别优选二 (4-叔-丁基苯基) 磷酸钠。

如亚苄基山梨糖醇可以由下列通式 (11) 表示的化合物:



(11)

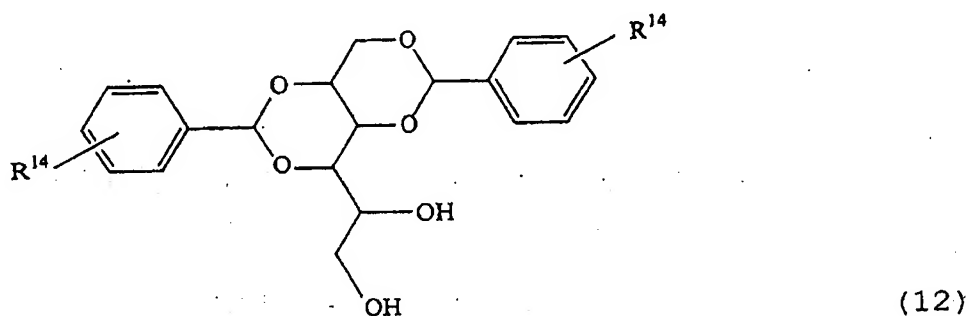
其中每个  $R^{13}$  可以相同或不同, 为氢原子或 1-10 个碳原子的烃基,  $m$  和  $n$  分别为 0-5 的整数。

由通式 (11) 表示的化合物的例子包括 1, 3, 2, 4-二亚苄基山梨糖醇、1, 3-亚苄基-2, 4-对-甲基亚苄基山梨糖醇、1, 3-亚苄基-2, 4-对-乙基亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-甲基亚苄基-2, 4-亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-乙基亚苄基-2, 4-亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-甲基亚苄基-2, 4-对-乙基亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-乙基亚苄基-2, 4-对-甲基亚苄基山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-甲基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-乙基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-正-丙基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-异-丙基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-正-丁基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-仲-丁基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二 (对-叔-丁基亚苄基) 山梨糖醇、1, 3, 2,

4-二(2', 4'-二甲基亚苄基)山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二(对甲氧基亚苄基)山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二(对乙氧基亚苄基)山梨糖醇、1, 3-亚苄基-2, 4-对-氯亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-氯亚苄基-2, 4-亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-氯亚苄基-2, 4-对-甲基亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-氯亚苄基-2, 4-对-乙基亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-甲基亚苄基-2, 4-对-氯亚苄基山梨糖醇、1, 3-对-乙基亚苄基-2, 4-对-氯亚苄基山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二(对氯亚苄基)山梨糖醇、及两种或两种以上的化合物的混合物。

在这些化合物中, 特别优选 1, 3, 2, 4-二亚苄基山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二(对-甲基亚苄基)山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二(对-乙基亚苄基)山梨糖醇、1, 3-对-氯亚苄基-2, 4-对-甲基亚苄基山梨糖醇、1, 3, 2, 4-二(对氯亚苄基)山梨糖醇、及两种或两种以上化合物的混合物。

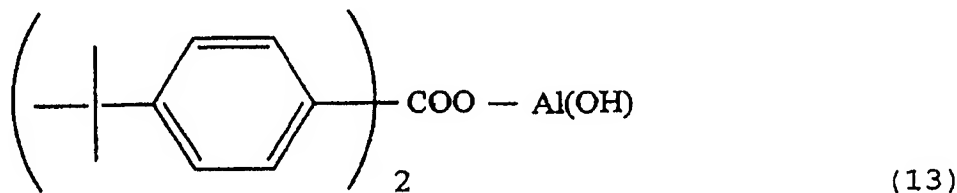
在上述的亚苄基山梨糖醇中, 优选的例子为由下列通式(12)表示的化合物:



12 式

其中每个  $R^{14}$  可以相同或不同, 可以为甲基或乙基。

芳香族羧酸的例子为由下列通式(13)表示的羟基-二-对-叔-丁基苯甲酸铝:



松香型的晶体成核剂如松香酸的金属盐。松香酸的金属盐为松香酸和金属化合物的反应产物。

松香酸的例子是天然松香如：橡胶松香、松浆油松香和木质松香；各种各样的改性松香，如歧化松香、氢化松香、脱氢松香、聚合松香、 $\alpha$   $\beta$ -烯键式不饱和羧酸改性松香；和天然松香及改性松香的纯化产品。

用于制备  $\alpha$   $\beta$ -烯键式不饱和羧酸改性松香的不饱和羧酸的例子是马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠檬酸、丙烯酸和甲基丙烯酸。

在上述的松香酸中，优选选自天然松香、改性松香、天然松香及改性松香的纯化产品中的至少一种松香。松香酸含有选自海松酸、山达脂海松酸、长叶松酸、异海松酸、枞酸、脱氢枞酸、新枞酸、二氢海松酸、二氢枞酸和四氢枞酸中的多个松香酸。

与松香酸反应，以形成金属盐的金属化合物为有一金属元素如钠、钾或镁的化合物，并与松香酸形成盐。上述化合物的例子包括上述金属的氯化物、硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氧化物和氢氧化物。

其它晶体成核剂的例子包括高熔点的聚合物、芳香族羧酸或脂肪族羧酸的金属盐及无机化合物。

高熔点的聚合物的例子包括聚乙烯环烷，如聚乙烯环己烷和聚乙烯环戊烷，聚-3-甲基-1-戊烯、聚-3-甲基-1-丁烯和聚烯基硅烷。

芳香羧酸或脂肪族羧酸的金属盐的例子是苯甲酸铝、对-叔丁基苯甲酸铝、己二酸钠、噻吩羧酸钠和吡咯羧酸钠。

#### 具体实施方式

参考下面的实施例，将进一步描述本发明，但本发明决不限制于这些实施例。

在这些实施例中，根据下列条件测试性能。

#### (1) 密度

通过在 2.16kg 负载和 190℃ 下，测量熔体流动指数，在 120℃ 下，加热处理 1 小时制备的线料，在 1 小时内，将其慢慢地冷却到室温，然后用密度分度仪测量其密度。

## (2) 熔体流动指数 (MFR)

根据 ASTM D1238-65T, 在 2.16kg 负载和 190℃ 下, 测量熔融流动指数。

## (3) 结晶度

模塑 24 小时后, 用 X 射线衍射仪测试厚度为 1.0mm 的压塑板材的结晶度。

### 实施例 1

1 升的高压釜充满甲苯反应溶剂和乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物 (LLDPE-1, 密度: 0.920 g/cc, 乙烯含量: 97 摩尔%, MFR (190℃): 20.0 g/10min, 结晶度: 49.6%), 以 170ml 的甲苯计, 其含量为 50g, 然后在氮气中, 于 140℃ 下将共聚物溶解于甲苯中。然后将 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯 (3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯/甲苯: 5g/40ml) 和过氧化二枯基 (过氧化二枯基/甲苯: 0.25g/40ml) 的甲苯溶液通过不同的进料管在 4 小时内逐滴加入聚合物溶液中。滴入添加结束后, 在相同的温度下, 再反应 2 小时。反应结束后, 将反应系统冷却到室温, 然后将 3 升的丙酮加入聚合物的甲苯溶液中, 以使聚合物沉淀。过滤沉淀的聚合物, 用丙酮反复地冲洗, 在 80℃ 下, 真空干燥一天一夜, 以获得所需的改性乙烯共聚物。对改性乙烯共聚物的元素分析, 发现 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯的接枝量为 1.14 重量%。

按照下面描述的方法, 用改性乙烯共聚物制备薄膜, 测试薄膜的粘合强度为 A1。测试结果列在表 1 中。

### 薄膜的制备

在一块压制板上, 将厚度为 0.1mm 的铝片材、聚酰亚胺片材和厚度为 100um 的铝板材按此顺序叠放, 从厚度为 100um 的铝板材中心切掉面积为 20cmx20cm, 然后将 4.0 g 的样品 (改性聚合物) 放在中心位置 (切掉部分)。然后, 将聚酰亚胺片材、铝片材和压制板再次按此顺序叠放。

将压制板之间的样品放在 190℃ 的热压制板上, 预热约 5 分钟。为了从样品除去气泡, 重复进行几次加压 (50kg/cm<sup>2</sup>-G) 和减压的操作。然后, 将压力增加到 100 kg/cm<sup>2</sup>-G, 并在压力下, 加热样品 5 分钟。压力释放后,



从压力机中取出压制板，然后转入一个压缩部分保持在 20℃ 的不同的压力机，然后在 100 kg/cm<sup>2</sup>-G 压力下，冷却 5 分钟。压力释放后，取出样品。测试均一厚度约为 150-170μm 的薄膜部分的粘合强度。

#### 测试粘合强度 A1

将改性聚合物薄膜夹在两个面积为 20cmx20cm 的铝板之间（厚度：50μm），然后在与上述的生产薄膜的相同压力条件下，层压铝板和改性聚合物薄膜。切割获得的层压板，以获得宽度 15mm 的窄条，然后在粘合界面，以 180℃ 剥离角，彼此剥离铝板和改性聚合物薄膜，以测试剥离强度。

#### 实施例 2

除甲苯溶液中的 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯的组分浓度改变为 10g/40ml（3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯/甲苯）外，其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法，将改性聚合物制成薄膜，进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 实施例 3

除了用 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯代替 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯（3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯在甲苯中的浓度与实施例 1 中一样为 5 g/40ml）作为含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体外，其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法，将改性聚合物制成薄膜，进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 实施例 4

除了乙烯/辛烯共聚物（LLDPE-2，密度：0.905 g/cc，乙烯含量：95 摩尔%，MFR（190℃）：20.0 g/10min，结晶度：35%）用作聚烯烃，以 170 毫升甲苯计，其含量为 50g 外，其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法，将改性聚合物制成薄膜，进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 比较实施例 1

除了用甲基丙烯酸缩水甘油酯的甲苯溶液代替 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯（甲基丙烯酸缩水甘油酯在甲苯中的浓度与实施例 1 中相同为 5

g/40ml), 其中甲基丙烯酸缩水甘油酯没有脂环环氧基团外, 其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法, 制备薄膜, 进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 实施例 5

除了用乙烯/1-丁烯共聚物 (EBR-1, 密度: 0.896 g/cc, 乙烯含量: 90 摩尔%, MFR (230°C): 6.8 g/10min, 结晶度: 19%) 用作聚烯烃, 其中以 170ml 的甲苯计, 聚烯烃为 50g 外, 其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法, 制备薄膜, 进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 比较实施例 2

按与实施例 1 相同的方法, 将乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (EGMA, 甲基丙烯酸缩水甘油酯含量: 12 重量%) 制成薄膜, 进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 实施例 6

除了 3, 4-环氧己基甲基丙烯酸酯 (3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯在甲苯中的浓度为 5 g/40ml) 的甲苯溶液用作含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体, 苯乙烯的甲苯溶液 (苯乙烯在甲苯中的浓度为: 5g/40ml) 用作其它烯键式不饱和单体, 这些溶液的混合物加入到反应体系中外, 其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法, 制备薄膜, 进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

#### 实施例 7

除了 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯 (3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯在甲苯中的浓度为 12.5g/40ml) 的甲苯溶液用作含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体, 苯乙烯的甲苯溶液 (苯乙烯在甲苯中的浓度为: 12.5g/40ml) 用作其它烯键式不饱和单体, 这些溶液的混合物加入到反应体系中外, 其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法, 制备薄膜, 实进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

## 实施例 8

除了 3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯 (3, 4-环氧环己基甲基丙烯酸酯在甲苯中的浓度为 25g/40ml) 的甲苯溶液用作含脂环环氧基团的烯键式不饱和单体, 苯乙烯的甲苯溶液 (苯乙烯在甲苯中的浓度为: 25g/40ml) 用作其它的烯键式不饱和单体, 这些溶液的混合物加入到反应体系中外, 其它按与实施例 1 相同的方法制备改性聚合物。然后按与实施例 1 相同的方法, 制备薄膜, 进行后面所述的实验。测试结果列于表 1 中。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较实施 例 1	实施例 5	比较实施 例 2	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚烯烃 (克)	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50	LLDPE-2 50	LLDPE-1 50	EBR-1 50	EGMA	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50	LLDPE-1 50
含脂环氧 基团的烯键 式不饱和单 体	3,4-环氧环 己酯甲基丙 烯酸酯 5	环氧环己酯 甲基丙稀酸 酯 10	环氧环己 酯甲基丙 稀酸酯 5	环氧环己 酯甲基丙 稀酸酯 5	甲基丙稀 酸缩水甘 油酯 5	环氧环己酯 甲基丙稀酸 酯 5	-	环氧环己 酯甲基丙 稀酸酯 5	环氧环己 酯甲基丙 稀酸酯 12.5	环氧环己 酯甲基丙 稀酸酯 25
其它烯键式 不饱和单体							-	苯乙稀 5	苯乙稀 12.5	苯乙稀 25
自由基引发 剂	DCP 0.25	DCP 0.25	DCP 0.25	DCP 0.25	DCP 0.25	DCP 0.25	-	DCP 0.25	DCP 0.25	DCP 0.25
接枝量	1.14	2.06	0.20	1/10	0.05	1.12		1.5/1.2*	2.5/2.2*	4.4/3.5*
粘性 AI										
初始粘合力	1.5	2.0	1.3	1.8	0.9	2.0	2.0	1.6	2.2	3.3
浸入汽油后	1.2	1.8	1.1	1.5	0.6	1.3	0.8	1.4	2.0	2.9

上端：含脂环氧基团的烯键式不饱和单体

下端：其它烯键式不饱和单体

DCP:过氧化二枯基

LLDPE-1: 乙烯/1-戊烯共聚物(密度:0.920g/cc、乙烯含量: 97mol%、MFR(190℃): 20g/10min、结晶度: 49.6%)

LLDPE-2: 乙烯/辛烯共聚物(密度:0.905g/cc、乙烯含量: 95mol%、MFR(190℃): 20g/10min、结晶度: 35%)

EBR-1: 乙烯/1-丁烯共聚物(密度:0.896g/cc、乙烯含量: 90mol%、MFR(230℃): 6.8g/10min、结晶度: 19%)

如表 1 所示, 通过聚烯烃与含脂环环氧基团的单体进行接枝聚合制备的改性聚烯烃(实施例 1-5) 及通过聚烯烃与含脂环环氧基团的单体和其它烯键式不饱和单体进行接枝聚合反应制备的改性聚烯烃(实施例 6-8) 在粘合性方面具有高的初始粘合力 A1。此外, 即使浸入汽油中后, 改性聚烯烃的粘合性仍然很高, 改性聚烯烃对金属和极性树脂具有极好的粘合性, 并具有优异的耐溶剂性。特别是使用高密度和高乙烯含量的乙烯共聚物可以制备性能优异的改性聚烯烃(实施例 1-4 和 6-8)。

另一方面, 在只使用了与脂环环氧基团的烯键式不饱和单体不同的烯键式不饱和单体情况下(比较实施例 1), 在使用了与本发明的改性聚烯烃不同的乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物情况下(比较实施例 2), 在这两种情况下, 粘合性能 A1 低。在比较实施例 2 中, 虽然初始粘合力具有与其它实施例相似的高初始粘合力, 但在浸入汽油中后, 粘合性能明显降低。

#### 本发明的效果

本发明的改性聚烯烃对金属和极性树脂具有优异的粘合性, 而且具有优异的耐溶剂性。本发明的改性聚烯烃利于用作热塑性树脂组合物或粘合树脂组合物中的一种组分。